

31353 U.S.PTO
10/766940

NORMAL TEMPERATURE DRYING TYPE AQUEOUS COATING MATERIAL

Patent number: JP10158576
Publication date: 1998-06-16
Inventor: ASAKURA MITSUHIKO; MATSUDA MITSUHIRO; FUJII SATOSHI
Applicant: DAINIPPON TORYO CO LTD
Classification:
- international: C09D157/00; C09D109/00; C09D123/04; C09D125/04; C09D127/02; C09D131/02; C09D133/06; C09D133/20; C09D147/00
- european:
Application number: JP19960315977 19961127
Priority number(s):

Abstract of JP10158576

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a normal temperature-drying type aqueous coating material composition capable of providing a coated film excellent in water resistance, luster, adhesivity and weather resistance.

SOLUTION: This composition comprises (A) an aldehyde group or keto group-containing carbonyl group-containing copolymer resin aqueous dispersion, (B) a fluoroolefin-based copolymer resin aqueous dispersion, (C) a pigment, (D) an aldehyde group or keto group-containing carbonyl group-containing copolymer resin advantageously solution and (E) a hydrazine derivative containing at least two hydrazino groups in the molecule. The non-volatile content of the component B is 3-900wt.% of the amount of the component A, the amount of the component C is 1-60wt.% the whole non-volatile component, the amount of the non-volatile component of the component D is 0.1-10wt.% of the amount of the component C and the amount of the component E is an amount to make the molar ratio of the whole carbonyl group based on the aldehyde group and the keto group in the component A and the component D to hydrazino group in the component E of 0.2 to 5.0.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158576

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 D 157/00
109/00
123/04
125/04
127/02

識別記号

F I
C 0 9 D 157/00
109/00
123/04
125/04
127/02

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-315977

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 11 月 27 日

(71) 出願人 000003322
大日本塗料株式会社
大阪府大阪市此花区西九条 6 丁目 1 番 124 号

(72) 発明者 朝倉 光彦
兵庫県神戸市西区桃台 2-26-2-210

(72) 発明者 松田 充弘
大阪府茨木市平田 2-4-16

(72) 発明者 藤井 聡
大阪府吹田市垂水町 3-22-20

(74) 代理人 弁理士 渡辺 望稔 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 常温乾燥型水性塗料

(57) 【要約】

【課題】 耐水性、光沢、付着性、耐候性に優れた塗膜を与えることができ常温乾燥型水性塗料組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) アルド基又はケト基を有するカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液、(B) フルオロオレフィン系共重合体水性分散液、(C) 顔料、(D) アルド基又はケト基を有するカルボニル基含有共重合体樹脂水性液、及び(E) 分子中に少なくとも 2 個のヒドラジノ基を有するヒドラジン誘導体を含有し、(B) の不揮発分量が (A) の不揮発分量の 3 ~ 900 重量%であり、(C) の量が全不揮発分量の 1 ~ 60 重量%であり、(D) の不揮発分量が (C) の量の 0. 1 ~ 1 0 重量%であり、(E) の量が (E) 中のヒドラジノ基に対する (A) 中及び (D) 中のアルド基又はケト基に基づく全カルボニル基のモル比で 0. 2 ~ 5. 0 となる量である常温乾燥型水性塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ①アルド基又はケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体0.3～20重量%と、②エチレン性不飽和カルボン酸0～10重量%と、③アクリル酸又はメタクリル酸のC₁～C₁₀アルキルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、飽和カルボン酸ビニルエステル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン及びエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体55～99.7重量%と、④前記①～③の不飽和単量体以外の不飽和単量体0～15重量%との単量体混合物の乳化重合によって得られたカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液、

(B) フルオロオレフィン系共重合体水性分散液、

(C) 顔料、

(D) (イ) アルド基又はケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体1～30重量%と、(ロ) エチレン性不飽和カルボン酸10～65重量%と、(ハ) アクリル酸又はメタクリル酸のC₁～C₁₀アルキルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン及びエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体5～89重量%と、(ニ) 前記(イ)～(ハ)の各単量体以外の不飽和単量体0～50重量%との単量体混合物の溶液重合又は乳化重合によって得られたカルボニル基含有共重合体樹脂水性液、及び

(E) 分子中に少なくとも2個のヒドラジノ基(—NH—NH₂)を有するヒドラジン誘導体の各成分を含有しており、

成分(B)の不揮発分量が成分(A)の不揮発分量に対して3～900重量%であり、成分(C)の量が全不揮発分量に対して1～60重量%であり、成分(D)の不揮発分量が成分(C)の量に対して0.1～10重量%であり、成分(E)の量が成分(E)中のヒドラジノ基に対する成分(A)中及び成分(D)中のアルド基又はケト基に基づく全カルボニル基のモル比で0.2～5.0となる量であることを特徴とする常温乾燥型水性塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は常温乾燥型水性塗料に関し、より詳しくは、本発明は建築物の内外装用の塗装に適しており、優れた塗膜光沢、耐水性、付着性、耐候性を有する塗膜を与えることができる常温乾燥型水性塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】一般的には、水性塗料は溶剤型水性塗料に較べて揮散する溶剤が少ないので、低公害性、安全性、省資源の点で優れていて、種々の分野で用いられて

おり、且つ今後さらに用途の拡大が期待されている。最近、水性塗料の耐水性、耐久性、光沢を改善するために反応硬化機構を有する水分散型樹脂及び反応性水溶性樹脂を利用したものも見られる。一方で、塗膜の耐候性、耐久性、付着性を向上させる目的でシロキサン基導入アクリル変性共重合体エマルジョンを用いることも近年研究されているが、塗膜の耐久性の面で必ずしも満足のものではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水性塗料の上記のような特性を改良した、即ち、耐水性、光沢、付着性、耐候性に優れた塗膜を与えることができ常温乾燥型水性塗料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意検討の結果、特定の成分を特定の割合で配合して水性塗料とすることにより上記の目的が達成されることを見だし、本発明に到達した。

【0005】即ち、本発明の常温乾燥型水性塗料は、

(A) ①アルド基又はケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体0.3～20重量%と、②エチレン性不飽和カルボン酸0～10重量%と、③アクリル酸又はメタクリル酸のC₁～C₁₀アルキルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、飽和カルボン酸ビニルエステル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン及びエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体55～99.7重量%と、④前記①～③の不飽和単量体以外の不飽和単量体0～15重量%との単量体混合物の乳化重合によって得られたカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液、

(B) フルオロオレフィン系共重合体水性分散液、

(C) 顔料、

(D) (イ) アルド基又はケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体1～30重量%と、(ロ) エチレン性不飽和カルボン酸10～65重量%と、(ハ) アクリル酸又はメタクリル酸のC₁～C₁₀アルキルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン及びエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体5～89重量%と、(ニ) 前記(イ)～(ハ)の各単量体以外の不飽和単量体0～50重量%との単量体混合物の溶液重合又は乳化重合によって得られたカルボニル基含有共重合体樹脂水性液、及び

(E) 分子中に少なくとも2個のヒドラジノ基(—NH—NH₂)を有するヒドラジン誘導体の各成分を含有しており、成分(B)の不揮発分量が成分(A)の不揮発分量に対して3～900重量%であり、成分(C)の量が全不揮発分量に対して1～60重量%であり、成分

(D) の不揮発分量が成分 (C) の量に対して 0.1~10 重量%であり、成分 (E) の量が成分 (E) 中のヒドラジノ基に対する成分 (A) 中及び成分 (D) 中のアルド基又はケト基に基づく全カルボニル基のモル比で 0.2~5.0 となる量であることを特徴とする。

【0006】本明細書において、「アルド基又はケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂」とは、アルド基又はケト基を含有し、したがってそのアルド基又はケト基に基づくカルボニル基を含有する共重合体樹脂を意味し、同様に、「アルド基又はケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体」とは、アルド基又はケト基を含有し、したがってそのアルド基又はケト基に基づくカルボニル基を含有する不飽和単量体を意味する。

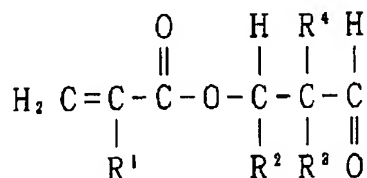
【0007】

【発明の実施の形態】本発明の水性塗料における成分 (A) であるカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液は、前記したように、①アルド基又はケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体 0.3~20 重量%と、②エチレン性不飽和カルボン酸 0~10 重量%と、③アクリル酸又はメタクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ アルキルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、飽和カルボン酸ビニルエステル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン及びエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の不飽和単量体 55~99.7 重量%と、④前記①~③の不飽和単量体以外の不飽和単量体 0~15 重量%との単量体混合物の乳化重合によって得られた共重合体樹脂の水性分散液である。この種の共重合体樹脂水性分散液は、例えば、特公昭 58-20991 号、特公昭 61-6861 号、特開昭 57-3850 号及び特開昭 58-9664 3 号の各公報に記載されていて公知である。

【0008】前記の単量体①のアルド基又はケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体としては、例えばアクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ホルミルスチロール、4~7 個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン（例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトンなど）、一般式

【0009】

【化 1】



(式中、 R^1 は H 原子又は CH_3 基であり、 R^2 は H 原子又は $C_1 \sim C_3$ アルキル基であり、 R^3 は $C_1 \sim C_3$ アルキル基であり、 R^4 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基である。) で表わされるアクリル (又はメタクリル) オキシアルキルプロペナール、ジアセトンアクリレート、アセトニルアクリレート、ジアセトンメタクリレート、2-

ヒドロキシプロピルアクリレートアセチルアセテート、ブタンジオール-1,4-アクリレートアセチルアセテート等を挙げることができる。ジアセトンアクリルアミド、アクロレイン及びビニルメチルケトンが特に好ましい。これらの単量体は 2 種以上を併用してもよい。

【0010】単量体①の配合量は、共重合させる単量体①~④の合計量の 0.3~20 重量%、好ましくは 1~15 重量%である。単量体①の配合量が少なすぎると、生成共重合体樹脂中のアルド基又はケト基の含有量が少なくなり、その結果として成分 (E) のヒドラジン誘導体との反応によってもたらされる架橋構造の密度が低下し、水性塗料の塗膜の耐水性が低下してくる。また、単量体①の配合量が多くなりすぎるとは他の単量体の相対的含有量が少なくなることであり、その結果として他の単量体によってもたらされる効果が低下することになるので好ましくない。

【0011】成分 (A) のカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液の調製においては単量体②のエチレン性不飽和カルボン酸は任意成分であり、配合しても配合しなくてもよい。配合する場合には、その単量体②はモノカルボン酸であっても、多カルボン酸であってもよいが、好ましくは 3~5 個の炭素原子を有するモノオレフィン性不飽和カルボン酸である。特に、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸が好ましい。単量体②の配合量は、共重合させる単量体①~④の合計量の 0~10 重量%である。単量体②を配合すると水性塗料の顔料分散性及び貯蔵安定性が良くなり、水性塗料の塗膜の耐水性が良くなる。しかし、単量体②の配合量が多くなりすぎるとは他の単量体の相対的含有量が少なくなることであり、その結果として他の単量体によってもたらされる効果が低下することになるので好ましくない。

【0012】前記の単量体③の不飽和単量体としては、前記したアクリル酸又はメタクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ アルキルエステル（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸エチル）、ビニル芳香族化合物（例えば、スチレン）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、飽和カルボン酸ビニルエステル（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル）、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン及びエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の不飽和単量体が用いられる。

【0013】単量体③の配合量は、共重合させる単量体①~④の合計量の 55~99.7 重量%、好ましくは 60~99 重量%である。単量体③の配合量が少なすぎると、水性塗料の塗膜の耐水性が低下してくる。その理由は、必ずしも明確でないが、多分、その生成共重合体樹脂が成分 (D) の共重合体樹脂水性分散液の樹脂や顔料との親和性が悪くなるためではないか、と推測される。また、単量体③の配合量が多くなりすぎるとは他の単量体の相対的含有量が少なくなることであり、その結果

として他の単量体によってもたらされる効果、例えば水性塗料の固化塗膜の耐水性が低下することになるので好ましくない。

【0014】成分(A)のカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液の調製においては、所望により前記の単量体①～③以外の単量体④を配合することができる。単量体④の具体例としては、例えばモノオレフィン性不飽和カルボン酸アミド(例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、イタコン酸アミドなど)、モノオレフィン性不飽和カルボン酸アミドのN-アルキル及び/又はN-アルキロール誘導体(例えばN-メチルアクリルアミド、N-イソブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド)、モノオレフィン性不飽和スルホン酸(例えばビニルスルホン酸、メチルアクリルアミドプロパンスルホン酸など)等があげられる。これらの単量体④は2種以上を併用して共重合させることもできる。単量体④の配合量は、共重合させる単量体①～④の合計量の0～15重量%である。単量体④の配合量が多くなりすぎるとは他の単量体の相対的含有量が少なくなることであり、その結果として他の単量体によってもたらされる効果が低下することになるので好ましくない。

【0015】本発明で使用する成分(A)のカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液を得るための前記した①～④の不飽和単量体混合物の重合は乳化重合により行なわれる。その乳化重合には、乳化剤を使用して水溶性の重合開始剤により重合を行なわせる方法や、ソープフリー重合により重合を行なわせる方法等が用いられる。その乳化剤としては、各種のアニオン性、カチオン性及びノニオン性の乳化剤、さらには高分子乳化剤があげられる。特に好ましい乳化剤は特開昭64-48801号公報に記載されているカルボニル基含有高分子乳化剤である。乳化重合において用いる重合開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などの無機過酸化物が好ましい。これらの無機過酸化物は、ロンガリット、L-アスコルビン酸、有機アミンなどの還元剤を併用してレッドックス開始剤として用いてもよい。

【0016】乳化重合における単量体の供給方法は、種々の方法を用いることができる。例えば一括仕込法、モノマー添加法、エマルジョン添加法等の種々の方法を用いることができる。また、添加する単量体の組成を逐次に変化させるシード重合法、又はパワーフィード重合法等も用いることができる。また、乳化重合の際には、連鎖移動剤を用いて、所望の塗膜物性を得るために分子量を調整することができる。その連鎖移動剤としては、例えば各種のメルカプタン類、 α -メチルスチレン、ハロゲン化アルキル、アルコール類などがあげられる。その配合量は全単量体に対して好ましくは0.03～5重量%である。

【0017】本発明の水性塗料における成分(B)であるフルオロオレフィン系共重合体水性分散液は、具体的には、フルオロオレフィンと共重合性単量体成分との混合物を乳化重合することにより製造される。上記のフルオロオレフィンは、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピレン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピレン、1, 1, 2-トリフルオロエチレン又は3, 3, 3-トリフルオロプロピレンの如き、純粋な意味でのフルオロオレフィンを始め、さらには、クロロトリフルオロエチレン、ブromoトリフルオロエチレン、1-クロロ-1, 2-ジフルオロエチレン又は1, 1-ジクロロ-2, 2-ジフルオロエチレンの如き、フッ素原子以外のハロゲン原子をも有する形の化合物までを包含した、いわゆる広義のフルオロオレフィン類を包含する。

【0018】上記のフルオロオレフィンとしては、就中、ヘキサフルオロプロピレン、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピレン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピレン、1, 1, 2-トリフルオロエチレン、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ブromoトリフルオロエチレン、1-クロロ-1, 2-ジフルオロエチレン又は1, 1-ジクロロ-2, 2-ジフルオロエチレンが好ましく、重合時の反応制御などの面からは、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン又はフッ化ビニリデンが適切である。

【0019】当該フルオロオレフィン系共重合体中に占めるフッ素原子の割合、即ち、当該共重合体中のフッ素含有率は、それ自体、得られる塗膜のとりわけ耐候性などに与える影響が大きいため、このフッ素含有率としては、概ね、4重量%以上であることが望ましい。このような観点から、フルオロオレフィン系共重合体の製造に用いるフルオロオレフィン類の使用量としては、全単量体類の10～80重量%になる範囲が適切である。

【0020】他方、かかるフルオロオレフィン類との共重合に用いるその他の単量体類として種々のものが考えられるが、その種類と量は高度な耐候性、耐薬品性、耐水性、耐アルカリ性、耐熱性ならびに柔軟性などの諸々の塗膜性能を考慮して選択されるべきものであり、それでそのような単量体類の特に代表的なものを例示すれば次の通りである。

【0021】(1)クロトン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸又は無水イタコン酸の如き各種の不飽和基含有多価カルボン酸及びそれらのエステル類、(2)シトラコン酸又はイタコン酸の如き各種の不飽和基含有多価カルボン酸のジヒドロキシアルキルエステル類のような、種々の不飽和基含有ポリヒドロキシアルキルエステル類、(3)メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニル

エーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソアミルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、メチルシクロヘキシルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル又はフェネチルビニルエーテルの如き各種のアルキルビニルエーテル類、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロオクチルビニルエーテル又はパーフルオロシクロヘキシルビニルエーテルの如き各種の（パー）フルオロアルキルビニルエーテル類、又は4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの如き各種のヒドロキシアリキルビニルエーテル類などの、種々のビニルエーテル類、（4）酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、ネオノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、2-エチルヘキサノ酸ビニル、*p*-*t*-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル又はシクロヘキサノカルボン酸ビニルの如き各種のカルボン酸ビニルエステル類、（5）塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンの如き、各種の（ハロゲン化）オレフィン類、あるいは、（6）ブタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、テトラデカジエン、2-メチルオクタジエン、デカトリエン又はジアリルフタレート等の如き、分子中に重合性不飽和基を2個以上有する各種の架橋性単量体類とか、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン又はビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シランの如き、各種の加水分解性シリル基含有単量体類などのような種々の架橋性単量体類である。

【0022】上掲した如き各種の共重合性単量体類のうち、好ましくは、ビニルエーテル類及び／又はビニルエステル類を、さらには、オレフィン類を、それぞれ好ましくは5～90重量%の範囲で、さらに好ましくは5～20重量%の範囲で使用する事が適切である。また、こうした各種の共重合性単量体類のうち、ビニルエーテル類は水性媒体中で使用する場合には、条件によっては、容易に加水分解を起こすので、そのような場合にはビニルエーテル類以外の共重合性単量体類を使用することが望ましい。そのほかにも、当該共重合可能な単量体類としては、フルオロアルキル基含有エチレン性単量体などが挙げられるが、その際には、フルオロオレフィンとの共重合性や、最終的に得られる水性塗料の塗膜の耐久性などを考慮して選択されるべきである。

【0023】本発明の水溶性塗料における成分（C）である顔料は有機系顔料及び無機系顔料のいずれであってもよく、またその両顔料を併用することもできる。また、体質顔料及び着色顔料のいずれをも使用できるし、さらにその両者を併用することもできる。その顔料の具体例

としては、炭酸カルシウム、クレー、タルク、マイカ粉、バライト、微粉末シリカ、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウムなどの無機系体質顔料；酸化チタン、酸化亜鉛、リトボン、カーボンブラック、黒色酸化鉄、黄土、黄色酸化鉄、チタン黄、ベンガラ、酸化鉄粉、群青、酸化クロムなどの無機系着色顔料；ハンザイエロー、パーマネントイエロー、パーマネントレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機系着色顔料等があげられる。

【0024】これらの顔料は、成分（A）の樹脂水性分散液及び成分（B）の水分散液に直接に添加することができるが、分散剤として後述する成分（D）のアルド基又はケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂水性液を使用して顔料ペーストにしてから添加するか、さらには他の顔料分散剤や増粘剤等を用いて顔料ペーストにして添加するのが一般的である。

【0025】本発明の水溶性塗料における成分（D）であるカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液は、前記したように、（イ）アルド基又はケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体1～30重量%と、（ロ）エチレン性不飽和カルボン酸10～65重量%と、（ハ）アクリル酸又はメタクリル酸のC₁～C₁₀アルキルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン及びエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体5～89重量%と、（ニ）前記（イ）～（ハ）の各単量体以外の不飽和単量体0～50重量%との単量体混合物の溶液重合によって得られたカルボニル基含有共重合体樹脂水性液である。

【0026】前記の単量体（イ）のアルド基又はケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体としては、前記した成分（A）のカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液の調製に用いられる単量体①について例示した単量体と同様の単量体を使用される。単量体（イ）の配合量は、共重合させる単量体（イ）～（ニ）の合計量の1～30重量%、好ましくは3～15重量%である。単量体（イ）の配合量が少なすぎると、生成共重合体樹脂中のアルド基又はケト基の含有量が少なくなり、その結果として成分（E）のヒドラジン誘導体との反応によってもたらされる架橋構造の密度が低下し、水性塗料の塗膜の耐水性が低下してくる。また、単量体（イ）の配合量が多くなりすぎると、生成共重合体樹脂中の単量体

（ロ）の含有量が相対的に少ないものとなり、アルカリ添加によっても可溶化が不十分となるし、顔料との親和性も低下し、顔料の分散性が悪くなる。

【0027】前記の単量体（ロ）のエチレン性不飽和カルボン酸としては、前記した成分（A）のカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液の調製に用いられる単量体

②について例示した単量体と同様の単量体を使用される。単量体(ロ)の配合量は、共重合させる単量体

(イ)～(ニ)の合計量の10～65重量%、好ましくは20～50重量%である。単量体(ロ)の配合量が少なすぎると、水性塗料の顔料分散性及び貯蔵安定性が悪くなる。また、単量体(ロ)の配合量が多くなりすぎると、相対的に単量体(イ)の量が少なくなり、水性塗料の塗膜の耐水性が低下してくるし、顔料との親和性も悪くなる。

【0028】前記の単量体(ハ)の不飽和単量体としては、前記した成分(A)のカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液の調製に用いられる単量体③について例示した単量体と同様の単量体を使用される。単量体(ハ)の配合量は、共重合させる単量体(イ)～(ニ)の合計量の5～89重量%、好ましくは30～70重量%である。単量体(ハ)の配合量が少なすぎると、水性塗料の塗膜の耐水性が低下してくる。その理由は、必ずしも明確でないが、多分、その生成共重合体樹脂が成分(A)の共重合体樹脂水性分散液の樹脂や顔料との親和性が悪くなるためではないか、と推測される。また、単量体(ハ)の配合量が多すぎると、生成共重合体樹脂中の単量体(イ)や単量体(ロ)の含有量が低下するため、水性塗料の固化塗膜の耐水性が低下したり、顔料の分散性が悪化したりする。

【0029】成分(D)のカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液の調製においては、所望により前記の単量体(イ)～(ハ)以外の単量体(ニ)を配合することができる。単量体(ニ)の不飽和単量体としては、前記した成分(A)のカルボニル基含有共重合体樹脂水性分散液の調製に用いられる単量体④について例示した単量体と同様の単量体を使用される。単量体(ニ)の配合量は、共重合させる単量体(イ)～(ニ)の合計量の0～50重量%の範囲である。単量体(ニ)の配合量が多くなりすぎるとは他の単量体の相対的含有量が少なくなることであり、その結果として、他の単量体によってもたらされる効果が低下することになるので好ましくない。

【0030】本発明で使用する成分(D)のアルド基又はケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂水性液を得るための前記の(イ)～(ニ)の不飽和単量体混合物の重合は溶液重合又は乳化重合により行なわれる。溶液重合に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、生成共重合体樹脂の溶解性及び水との混合性の点から水溶性又は親水性の溶剤が好ましい。その具体例としては、1～4個の炭素原子を有するモノアルコール類、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール及びt-ブチルアルコール；エチレングリコール及びその誘導体、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテ

ル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル；ジエチレングリコール及びその誘導体、例えばジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル；その他1, 4-ジオキサンなどがあげられる。また、水を重合溶媒として用いてもよい。これらの溶剤は1種類を用いてもよいし、2種以上を適宜に併用してもよい。一般的には、沸点が200℃以下の溶剤は重合後の留去、或いは乾燥スビードの点で好ましい。

【0031】溶液重合用の重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリルなどのアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシドなどの有機過酸化化物系開始剤；アゾ系化合物；その他過酸化水素、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化化物系開始剤等が使用できる。これらの開始剤は溶媒への溶解度等に応じて適宜に1種類を単独で使用してもよいし、2種以上を適宜に併用することもできる。また、これらの開始剤に、ロンガリット、L-アスコルビン酸、有機アミンなどの還元剤を併用してレドックス開始剤として用いてもよい。

【0032】また、乳化重合には乳化剤を使用して水溶性の重合開始剤により重合を行なわせる方法や、ソープフリー重合により重合を行なわせる方法等が用いられる。その乳化剤としては、各種のアニオン性、カチオン性及びノニオン性の乳化剤、さらには高分子乳化剤があげられる。特に好ましい乳化剤は、特開昭64-48801号公報に記載されているカルボニル基含有高分子乳化剤である。乳化重合において用いる重合開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などの無機過酸化化物が好ましい。これらの無機過酸化化物は、前記したような還元剤を併用してレドックス開始剤として用いてもよい。

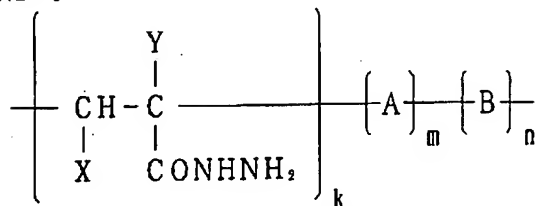
【0033】乳化重合における単量体の供給方法は、種々の方法を用いることができる。例えば一括仕込法、モノマー添加法、エマルジョン添加法等の種々の方法を用いることができる。また、添加する単量体の組成を逐次に変化させるシード重合法、又はパワーフィード重合法等も用いることができる。また、乳化重合の際には、連鎖移動剤を用いて、所望の塗膜物性を得るために分子量を調整することができる。その連鎖移動剤としては、例えば各種のメルカプタン類、 α -メチルスチレン、ハロゲン化アルキル、アルコール類などがあげられる。その配合量は全単量体に対して好ましくは0.03～5重量%である。

【0034】次に、本発明で使用する成分(E)の分子中に少なくとも2個のヒドラジノ基を有するヒドラジン誘導体としては、例えば2～10個、特に4～6個の炭

素原子を有するジカルボン酸ジヒドラジド（例えば蔞酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド）、2～4個の炭素原子を有する脂肪族水溶性ジヒドラジン（例えばエチレン-1, 2-ジヒドラジン、プロピレン-1, 3-ジヒドラジン、ブチレン-1, 4-ジヒドラジンなど）があげられる。

【0035】また、一般式

【化2】



（式中、Xは水素原子又はカルボキシル基であり、Yは水素原子又はメチル基であり、Aはアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又は無水マレイン酸の各単位であり、BはAと共重合可能な単体の単位であり、また、k、m及びnは下記の各式

$$2 \text{モル}\% \leq k \leq 100 \text{モル}\%$$

$$0 \text{モル}\% \leq (m+n) \leq 98 \text{モル}\%$$

$$(k+m+n) = 100 \text{モル}\%$$

を満足する数を示す。)で表わされるポリマーも、そのヒドラジン誘導体として使用できる。かかるポリマーは、例えば特開昭55-6535号公報に詳述されている。

【0036】本発明の水性塗料は以上に詳述した成分(A)～成分(E)の各成分を含有するものであるが、各成分の配合割合について望ましい範囲がある。成分(B)の不揮発分量は成分(A)の不揮発分量に対して3～900重量%である。成分(B)の配合量が少なすぎると十分な耐候性の効果が得られず、また、成分(B)の配合量が多すぎると塗膜の耐久性の面で劣り、水性塗料として適さなくなる。

【0037】成分(C)（顔料）の配合量は水性塗料の全不揮発分量に対する顔料濃度(PWC)で1～60重量%である。PWCが低すぎると塗膜の光沢性が優れているが、隠ぺい性が不足する。一方、PWCが高すぎると塗膜の光沢性が低下し、水性塗料として適さなくなる。

【0038】成分(D)は、顔料分散剤としての作用をすると同時に、水性塗料の塗膜の乾燥後は、成分(E)と反応して架橋結合を生じ、塗膜の耐水性を向上せしめる作用をする。それで、成分(D)は通常の顔料分散剤

とは異なり、これを多量に添加しても乾燥塗膜の耐水性の低下が少ないので、通常の顔料分散剤を用いる場合の顔料に対する分散剤の添加量（通常、0.1～2重量%程度）よりも多量に添加することができる。そして、成分(D)を比較的に多量に添加すると、成分(D)は顔料分散剤としての作用のほかにバインダーとしての作用をさせることができるばかりでなく、光沢性、特に鮮映性に優れた塗膜が得られる。

【0039】成分(D)の不揮発分の使用割合は、成分(C)の量に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～8重量%である。その使用割合が少なすぎると十分な顔料の分散効果が得られないし、塗膜の光沢性、鮮映性及び水性塗料の貯蔵安定性が低下してくる。また、その配合量が多すぎると、それに見合う効果の向上が得られないばかりでなく、耐水性が低下する。

【0040】成分(E)の配合量はヒドラジン誘導体中のヒドラジノ基に対する成分(A)中及び成分(D)中に含まれるアルド基又はケト基に基づく全カルボニル基のモル比、すなわち($>C=O$)/($-NHNH_2$)のモル比で、好ましくは0.2～5.0、より好ましくは0.3～2.0となる量である。成分(E)の配合量が少なすぎると、成分(A)及び成分(D)の各樹脂架橋する架橋度が不充分となるため塗膜の耐水性が低下してくる。また、成分(E)の配合量が多すぎてもそれに見合うだけの耐水性の向上が得られないばかりでなく、塗膜がもろいものとなったりする。

【0041】成分(E)の添加は、水性塗料製造工程のうちの、成分(A)の重合工程及び成分(D)の重合工程以外であれば、いつでもよいが、一般的には成分(A)又は成分(D)のカルボキシル基が中和された状態のものに添加することが、水性塗料の貯蔵安定性の点から好ましい。

【0042】本発明の常温乾燥型水性塗料は、前記した成分(A)～成分(E)の他に、この種の水性塗料に配合されることのある各種の添加剤、例えば増粘剤、消泡剤、可塑剤、造膜助剤等を適宜に配合することができる。本発明の常温乾燥型水性塗料は、塗膜の耐水性、光沢、付着性、耐候性に優れているので、上塗水性塗料として適するものである。

【0043】

【実施例】以下に、成分(A)及び成分(D)の製造例、実施例及び比較例をあげて本発明を詳述する。これらの例において、「部」は重量部を、また「%」は重量%をそれぞれ意味する。

【0044】成分(A)の調製例1

温度調節器、いかり型攪拌器、還流冷却器、供給容器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器内に、下記組成の混合物からなる乳化剤水溶液を装入した。

水

200部

エチレンオキシド20モル付加p-ノニル

フェノールの硫酸半エステル塩の35%水溶液

(以下「アニオン性乳化剤水溶液」という)

5部

エチレンオキシド25モル付加p-ノニル

フェノールの20%水溶液

20部

【0045】別に、供給物I及び供給物IIとして下記組成の混合物を用意した。

供給物I:

水 200部

前記のアニオン性乳化剤水溶液 25部

アクリル酸 5部

ジアセトンアクリルアミド 14部

アクリル酸ブチル 205部

スチレン 242部

供給物II: 水85部中に過硫酸カリウム2.5部を溶解した水溶液

【0046】前記の乳化剤水溶液を装入した反応容器内を窒素ガスで置換した後、前記の供給物Iの10%を加え、その混合物を90℃に加熱した。次いで、供給物IIの10%を加え、同温度を保持しながら残りの供給物I及び供給物IIを並行して3~3.5時間かけて徐々に均等に供給して重合させた。その供給の終了後にさらに1.5時間90℃に保持して乳化重合を完了させた。乳化重合の終了後に、28%アンモニア水を加えてpH8に調整し、共重合体樹脂水性分散液を得た。この共重合体樹脂水性分散液の不揮発分は48%であった。また、この共重合体樹脂の造膜温度は25℃であった。この共重合体樹脂水性分散液を後記の表1において共重合体樹脂分散液A-1と記載する。

【0047】成分(A)の調製例2

成分(A)の調製例1で用いた供給物Iの代わりに、

水 200部

前記のアニオン性乳化剤水溶液 25部

アクリル酸 7部

ジアセトンアクリルアミド 40部

アクリル酸ブチル 190部

スチレン 229部

からなる混合物を用いた以外は成分(A)の調製例1と同様にして共重合体樹脂水性分散液を調製した。この共重合体樹脂水性分散液の不揮発分は48%であった。また、この共重合体樹脂の造膜温度は25℃であった。この共重合体樹脂水性分散液を後記の表1において共重合体樹脂分散液A-2と記載する。

【0048】成分(D)の合成例1

温度調節器、いかり型攪拌器、還流冷却器、供給容器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器内にイソプロパノール100部を装入した。別に、下記組成の混合物を用意した。

イソプロパノール 100部

アクリル酸メチル 45部

アクリル酸ブチル 10部

アクリル酸 35部

ジアセトンアクリルアミド 10部

アゾビスイソブチロニトリル 4部

【0049】前記のイソプロパノール100部を装入した反応容器内を窒素ガスで置換した後、80℃に昇温してから、上記の混合物を2時間かけて徐々に添加しながら同温度に2時間保って反応させた。反応の終了後、反応生成物に10%水酸化ナトリウム水溶液198部及び水350部を加えた後、湯浴温度80℃で20mmHgの減圧下の加熱により、イソプロパノールと水との混合物500部を留去して、カルボニル基含有共重合体樹脂水溶液350部を得た。この樹脂水溶液は、pH8.5、不揮発分含量32%の透明な溶液であった。このカルボニル基含有共重合体樹脂水溶液を後記の表1において共重合体樹脂水溶液D-1と記載する。

【0050】成分(D)の合成例2

反応容器に供給する混合物として

イソプロパノール 100部

メタクリル酸メチル 13部

スチレン 5部

アクリル酸 25部

メタクリル酸 40部

ジアセトンアクリルアミド 17部

アゾビスイソブチロニトリル 4部

からなる混合物を用いた以外は成分(D)の合成例1と同様にして反応させ、同様の後処理をしてカルボニル基含有共重合体樹脂水溶液を得た。この樹脂水溶液は不揮発分含量が32%の透明な溶液であった。このカルボニル基含有共重合体樹脂水溶液を後記の表1において共重合体樹脂水溶液D-2と記載する。

【0051】実施例1~8及び比較例1~3

成分(D)の合成例1又は合成例2で得られたカルボニル基含有共重合体樹脂水溶液0部、2部又は5部(各実施例、比較例については表1に示す量)、水15部、28%アンモニア水0.2部、20%ポリアクリル酸ナトリウム水溶液2部、消泡剤(サンノブ株式会社製の商品名SNデフォーマー315)1部及び顔料として酸化チタン20部又はカーボンブラック3部(各実施例、比較例については表1に示す量)をディスパーで混合して顔料ペーストを調製した。

【0052】得られた顔料ペーストに成分(A)の調製例1又は調製例2で得られた水性樹脂分散液0部、10部、30部、50部、55部又は60部(各実施例、比較例については表1に示す量)、フルオロオレフィン系共重合体水性分散液としてフルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体エマルジョン(旭硝子株式会社製の商

品名 ルミフロン FE-3000、NV=50%、MFT=40℃) 0部、5部、10部、30部、50部又は60部(各実施例、比較例については表1に示す量)、アジピン酸ジヒドラジド1.2部及びエチルセロソルブ4部を混合して水性塗料とした。これらの水性塗料について下記の塗膜光沢、初期付着性、塗膜耐水性及び塗膜耐候性の各試験を実施した。

【0053】(a) 塗膜光沢

水性塗料をガラス板に湿潤厚さが150 μ mとなるように塗布し、20℃、65%RHで48時間乾燥させた後、60°鏡面光沢(%)を測定した。

(b) 初期付着性

水性塗料をフレキシブル板(150×70mm)に刷毛で2回塗りし、20℃、65%RHで7日間乾燥させた後、NTカッターで60°の角度で塗膜に傷を入れ、ガムテープを貼り付けて急速にガムテープを剥がし、塗面の状態を目視で下記の基準により評価した。

○… 全く剥がれが認められない。

△… 25%未満の塗膜の剥がれが認められる。

×… 25%以上の塗膜の剥がれが認められる。

【0054】(c) 塗膜耐水性

水性塗料をフレキシブル板(150×70mm)に刷毛で2回塗りし、20℃、65%RHで7日間乾燥させて試験片とした。この試験片を7日間水中に浸漬した後の塗膜のプリスターの発生状態を目視により調べ、下記の基準で評価した。

○… プリスターの発生が全く認められない。

×… プリスターの発生が認められた。

【0055】(d) 塗膜の耐候性

上記の塗膜耐水性試験の場合と同様の方法で作成した試験片を、南面30°屋外暴露試験台に取付け、1年間暴露した後、水洗し、塗面を目視で下記の基準により評価した。

○… 汚れが僅かで、光沢の低下が認められない。

△… 汚れ又は光沢の低下が認められる。

×… 汚れ又は光沢の低下が著しい。

これらの水性塗料の物性試験結果は表1に示す通りであった。

【0056】

【表1】

表 1

| | | 実 施 例 | | | | | | | | 比 較 例 | | |
|-----------------------|-----------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 | 3 |
| 塗 料 組 成 部 | 共重合体樹脂水溶液D-1 | 2 | 2 | 0 | 2 | 2 | 5 | 2 | 2 | 0 | 2 | 2 |
| | 共重合体樹脂水溶液D-2 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 水 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | 28%アンモニア水 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | 20%ポリアクリル酸ナトリウム | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 消泡剤 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 酸化チタン | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 0 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | カーボンブラック | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 共重合体樹脂分散液A-1 | 50 | 55 | 50 | 0 | 10 | 50 | 50 | 30 | 50 | 0 | 60 |
| | 共重合体樹脂分散液A-2 | 0 | 0 | 0 | 50 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 部 | ルミフロンFE-3000 | 10 | 5 | 10 | 10 | 50 | 10 | 10 | 30 | 10 | 60 | 0 |
| | アジピン酸ジヒドラジド | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| | エチルセロソルブ | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 塗 膜 物 性 | 塗膜光沢 | 82 | 80 | 85 | 83 | 81 | 86 | 82 | 81 | 55 | 72 | 80 |
| | 初期付着性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| | 耐水性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ |
| | 耐候性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |

【0057】表1のデータから明らかなように、各実施例の水性塗料は、比較例1～3の水性塗料と較べて、塗膜光沢、初期付着性、塗膜耐水性及び塗膜耐候性がバランスよく優れている。

【0058】

【発明の効果】本発明の常温乾燥型水性塗料は、塗膜光沢、初期付着性、塗膜耐水性及び塗膜耐候性がバランスよく優れた塗膜を与えることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C O 9 D 131/02

C O 9 D 131/02

133/06

133/06

133/20

133/20

147/00

147/00